

[print](#) | [export](#)

Publication number: CN1121943 C
Publication country: CHINA
Publication type: GRANTED PATENT
Publication date: 20030924
Application number: CN20008000536
Application date: 20000405
Priority: US19990289241 19990409 ;
Assignee^{std}: MILLIKEN CO ;
Inventor: J G LEVER ;
Inventor^{std}: LEVER J G ;
International class¹⁻⁷: B32B27/14 ; B27N3/08 ; B28B19/00 ; B29C51/00 ; B29C53/00 ; B32B3/00 ;
International class⁸: C08J3/20 20060101 I C ; C08J3/20 20060101 I A ; C08J5/00 20060101 I C ;
C08J5/00 20060101 I A ; C08K3/00 2006010 I C ; C08K3/00 2006010 I A ;
C08K3/26 2006010 I A ; C08K3/32 20060101 I A ; C08L101/00 20060101 I
C ; C08L101/00 20060101 I A ;
European class: C08K3/00P7 ; C08K3/26 ;
Title: Method of inhibiting color change in plastic article comprising silver based
antimicrobials

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/14

B32B 3/00 B27N 3/08

B28B 19/00 B29C 51/00

B29C 53/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00800536.2

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1121943C

[22] 申请日 2000.4.5 [21] 申请号 00800536.2

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 9 [33] US [31] 09/289,241

[86] 国际申请 PCT/US00/09077 2000.4.5

[87] 国际公布 WO00/61367 英 2000.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.8

[71] 专利权人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 J·G·利沃

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 彭益群 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 抑制含银基抗菌剂塑料制品变色的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种抑制含银基抗菌剂塑料制品退色的改进方法。该方法要求使用极低含量的酸清除剂和稳定剂例如铝镁羟基碳酸盐,也被称作水滑石(但不是锌基化合物)。这种水滑石价格非常低,容易处理,能够以非常低的浓度与银基抗菌剂一起使用在塑料组合物中,它能意想不到地有效地防止美观上不愉快颜色的产生。

ISSN 1008-4274

1. 一种含有银基抗菌剂和铝镁水滑石的塑料制品，其中所述水滑石的含量为该塑料制品总重量的约 0.001%至约 0.2%。
2. 根据权利要求 1 所述的塑料制品，其中所述水滑石的含量为所述塑料制品总重量的约 0.01%至约 0.1%。
3. 根据权利要求 2 所述的塑料制品，其中所述水滑石的含量为所述塑料制品总重量的约 0.02%至约 0.06%。
4. 一种抑制含有银基抗菌络合物的塑料组合物或塑料制品变色的方法，该方法包括将铝镁水滑石导入熔化的热塑性树脂组合物以及将所得热塑性树脂 / 水滑石组合物成型为塑料制品的步骤，其中所述水滑石的浓度为所述塑料制品总重量的约 0.001%至约 0.1%。
5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中所述水滑石含量为所述塑料制品总重量的约 0.01%至约 0.1%。
6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述水滑石含量为所述塑料制品总重量的约 0.02%至约 0.06%。

抑制含银基抗菌剂塑料制品变色的方法

发明领域

本发明涉及一种抑制含银基抗菌剂塑料制品退色的改进方法。该方法需要使用一种浓度极低的化合物作为银离子的酸清除剂和稳定剂。优选的酸清除剂/银稳定剂化合物为羟基碳酸铝镁，也就是水滑石。这种水滑石价格很低，易于处理，当在塑料组合物中使用极少量与银基抗菌剂混合时，即可意想不到地有效地防止美观上不愉快颜色的产生。

现有技术背景

近年来人们对于来自日常接触的潜在细菌污染带来的危害给予极大的关注。这方面值得注意的例子包括：在快餐店中因未熟透牛肉中存在某些大肠杆菌而引起的致命食品中毒；因未熟透以及不干净家禽食品引起沙门氏菌污染而导致的疾病；因 *Staphylococcus aureus*、酵母、以及其它单细胞生物而引起的疾病和皮肤感染。随着越来越多的消费者对该领域发生兴趣，生产商已开始将抗菌剂加入到各种厨房用品和器具中。

近来，人们开发了含银无机杀微生物剂，并将其作为抗菌剂使用在许多各种类型的基板中和表面上。特别是，已有人将这种抗菌剂与塑料组合物和纤维混合，以制造本身具有抗菌性能的厨房用品和消费品。尽管这种含银基药剂在塑料等制品中具有很好的抗菌性能，但是美观上发现有一个经常出现的问题。引起美观问题的原因有多种，但根本原因在于银离子固有的光不稳定性。银金属色种的形成将使得塑料组合物退色，这从美观角度而言，是非常不希望发生的。因此，需要提供一种在塑料组合物中加入银基抗菌剂的方法，使得在塑料成品中能够有效地降低银金属污染所致不希望退色的程度。

过去的方法包括加入苯并三唑化合物（见 Ohsumi 等人的美国专利 5,405,644）和三唑化合物以及稳定剂（例如金属硬脂酸清除剂）（见

已故 Niira 等人的美国专利 4,938,955)。但是, 这些方法已被证明成本太高(首先是苯并三唑的成本高), 特别是因为需要较高浓度的高价格稳定化合物。而且, 这些稳定剂的热稳定性差, 需要额外的复杂处理。至今, 在现有技术中尚没有这方面的公开或明确的建议, 即作为改进方法, 将基于塑料组合物总量的 0.001%至约 0.2%的铝镁水滑石用于抑制含银基抗菌剂塑料制品的变色(退色)。

发明目的

因此, 本发明的目的是提供一种抑制含银基抗菌剂塑料制品退色的改进办法。本发明的另一个目的是提供一种化合物, 它在塑料组合物中既可以用作酸清除剂又可以用作银基抗菌络合物稳定剂。本发明的再一个目的是提供一种具有优良抗菌性能、美观上令人满意的塑料制品。本发明的又一个目的是提供一种在塑料制品中抑制银基抗菌络合物降解所致变色的廉价方法。

发明概述

因此, 本发明涉及含银基抗菌剂和铝镁水滑石的塑料制品, 其中所说水滑石的量占塑料制品总重量的约 0.001%到约 0.2%。而且, 本发明涉及抑制含有银基抗菌络合物的塑料组合物或制品变色的方法, 该方法包括将铝镁水滑石加入熔化的热塑树脂组合物中的步骤, 再将所得热塑树脂/水滑石组合物成型为塑料制品, 其中所述塑料制品中的所述水滑石浓度为该塑料制品总重量的约 0.001%到约 0.2%。在现有技术中, 还没有任何有关这种特殊塑料制品及其制造方法的公开、使用, 或者明确的建议, 即生产一种能够防止由银基抗菌络合物降解所致变色的抗菌制品。

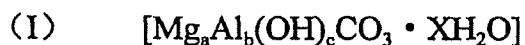
最接近的现有技术是 Nosu 等人的美国专利 5,750,609, 它公开了一种紫外线保护剂, 用于加入到各种组合物, 例如胶片、纤维、化妆品等。专利权人的保护剂是一种锌基水滑石, 它只作为紫外线吸收剂; 其用量至少为标的组合物总量的 1%; 而且必须含有锌成分(与单独用铝镁化合物相比, 这种化合物的成本将显著增加)。很明显, 本发明含有的水滑石并不包括锌基化合物。而且, 这种锌化合物必须以较

高浓度存在，以使其作为紫外线保护剂发挥作用；若浓度较低，这种化合物将因量不足而达不到期望的紫外线吸收效果。因此，没有文献公开或明确建议本发明所讨论的特殊抗菌塑料制品及其制造方法。

适合加入银基抗菌剂的任何塑料都能用于本发明。例如，可用于本发明的塑料包括，但不意味有任何限制于此，聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯，卤化聚合物，如聚氯乙烯，聚酯如聚对苯二甲酸乙酯，聚酰胺如尼龙 6 和尼龙 6,6、聚亚胺酯等。这种塑料优选为热塑性塑料，它能够与银基抗菌剂和水滑石一起经过挤压成型后，制成各种形状和大小的塑料制品。因此，聚烯烃，特别是聚丙烯、以及聚酯，特别是聚对苯二甲酸乙酯更佳。而且，这些塑料最好能够上色，以便为最终用户提供其它的美学特性。因此，塑料中也可以包含染色剂，例如，聚氧化烯染色剂、色素、染料等。本发明中还可以存在其它添加剂，包括抗静电剂、光亮化合物、成核剂、澄清剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、填充剂等。

优选的银基抗菌剂是一种银锆磷酸盐，由 Toagasei Chemical Industry 有限公司供应，其商品名为 NOVARON®。但是，任何含银抗菌剂（例如，此处仅举一例，由 Shingawa 供应的银取代沸石，其商品名为 ZEOMIC®）AJ）均可用于本发明的塑料制品，尽管它们会因从络合物分离出来的银金属的存在或者因酸清除的存在而易于退色。一般，这种抗菌剂的加入量为标的塑料组合物总重量的约 0.01% 至 10%，更优选为约 0.05%到约 2.0%，最佳量为约 0.1%到约 1.0%。

十分重要的水滑石化合物，必须为铝镁水滑石，可从 Kyowa 化学工业有限公司购得，其商品名为 DHT-4A。这种化合物一般遵循以下分子通式 (I)



其中 a 为 3 到 8，b 为 1 到 4，c 为 10 到 20，X 为 1 到 10。优选的是，a 大约为 4.5，b 大约为 2，c 大约为 13，x 大约为 4。

如下所述，用于生产本发明抗菌塑料制品的基本步骤包括标准塑料制造技术。有两种基本方法用于将添加剂（例如银基抗菌剂和铝镁水滑石）加入聚合物制品中。一种方法是干燥混合聚合物、添加剂、抗菌剂和水滑石的混合物；将干燥混合物在挤压机中熔化，形成熔融组合物，分，然后造粒。另一种方法可以将常规的树脂粒与含有抗菌剂和水滑石添加物的批量物（master batch concentrate）混合，然后用常规的模压成型设备模压。前述成型步骤优选在注射成型设备中进行。但是，其它塑料成型方法，例如，吹塑法、拉丝成纤法、成膜法、压模法、旋转模塑法等也可以用于本发明，但不局限于此。这些可替代的塑料成型方法为本领域通常人员所理解和掌握。

在注射成型机（例如 Arburg 成型机）中，热塑树脂（例如，优选为聚丙烯）混合物中的银基抗菌剂（购自上述 Toagasei 的 NOVARON®）的用量优选为约 0.01%至约 5%（基于聚合物的重量）；更优选为约 0.1%至约 2%。而且，加入聚合物 / 抗菌剂配方中水滑石的量优选为整个配方的约 0.001%至约 0.2%（重量百分比）；更优选为约 0.01%至约 0.1%（重量百分比）；最优选为约 0.02%至约 0.06%（重量百分比）。

本发明的优选实施方案

以下实施例表示本发明的优选实施方案。

变色分析

实施例 1

按下列方法制成塑料制品：将 993.5 克聚丙烯均聚物与以下物质混合：5 克银锆磷酸盐抗菌化合物（NOVARON® AG300、供自 Toagasei）、0.8 克石炭酸抗氧化剂（Irganox® 1010，供自 Ciba-Geigy）、0.5 克磷抗氧化剂（Irganox® 168，供自 Ciba-Geigy）、0.2 克水滑石（DHT-4A Ô，供自 Kyowa 化学公司），然后用单螺旋挤压机将混合物熔化并混合在一起，制成小粒。随后，将这些颗粒在重力作用下加入 Arburg 注射成型机，使之熔化并成型为塑料块。

实施例 2（对比试验）

对比塑料制品按照实施例 1 的方法和组成制备，不同的是该塑料制品使用了 992.9 克聚丙烯均聚物，并且用 0.8 克硬脂酸钙代替水滑石。所得制品也压制成块状。

然后将实施例 1 和实施例 2 得到两种塑料块在氙气弧光灯源照射 40 个小时后比较其颜色变化。每一块未照射塑料和经氙气弧光灯照射 40 小时的塑料之间的颜色差别用下公式计算：

$$DE^* = ((L^*_{\text{未照射}} - L^*_{\text{照射}})^2 + (a^*_{\text{未照射}} - a^*_{\text{照射}})^2 + (b^*_{\text{未照射}} - b^*_{\text{照射}})^2)^{1/2}$$

其中，DE*表示未照射塑料块与经照射塑料块之间的颜色差。L*、a*、b*是颜色坐标，其中，L*是塑料块光亮度的尺度；a*是衡量塑料块红色和绿色的指标；b*是衡量塑料块黄色和兰色的指标。对该测试方法的进一步讨论和解释，参见 F. W. Billmeyer 等人的“颜色技术基本原理”，第二版，第 62 页到 64 页以及第 101 页到 104 页。因此，颜色变化用 DE 衡量，低值代表颜色变化较小（即不需要变色的程度低）。对这两种对比组合物的 DE 测试结果是，实施例 1 的 DE 值为 0.53，实施例 2 的 DE 值为 11.02。显而易见，与实施例 2 相比，实施例 1 中的水滑石改进了变色特性。

黄色分析

实施例 3

按照实施例 1 中列示的方法制备了塑料制品。将 994.8 克低密度聚乙烯(LDPE)与 5.0 克银锆磷酸盐抗菌化合物(NOVARON® AG300, 供自 Toagasei)以及 0.2 克水滑石(DHT-4AÔ, Kyowa 化学公司生产)混合、熔化并混合在一起，然后挤压形成板块。

实施例 4

按照实施例 1 中列示的方法制备塑料制品。将 994.8 克低密度聚乙烯(LDPE)与 5.0 克银取代沸石抗菌化合物(ZEOMIC® AJ, Shingawa 公司生产)以及 0.2 克水滑石(DHT-4 AÔ, Kyowa 化学公司生产)混合、熔化并混合在一起，然后挤压形成板块。

实施例 5（对比试验）

按照实施例 1 中列示的方法制备对比塑料制品。将 994.5 克低密度聚乙烯(LDPE)与 5.0 克银锆磷酸盐抗菌化合物(NOVARON® AG300, 购自 Toagasei) 以及 0.5 克硬脂酸钠混合、熔化并混合在一起, 然后挤压形成板块。

实施例 6（对比试验）

按照实施例 1 中列示的方法制备了对比塑料制品。将 994.5 克低密度聚乙烯 (LDPE) 与 5.0 克银取代沸石抗菌化合物 (ZEOMIC® AJ, 购自 Shingawa 公司) 以及 0.5 克硬脂酸钠混合、熔化并混合在一起, 然后挤压形成板块。

实施例 7（对比试验）

按照列示在实施例 1 中的挤压方法制备塑料块, 其中含有 1,000 克低密度聚乙烯 (LDPE)。

将实施例 3 至实施例 7 的每一塑料板块在大气中暴露 20 个小时后测量其黄色变化。黄色是根据前述 DE (变色) 公式中变量 b^* 的变化而测量的。记录的 b^* 值越低, 抗变色效果越好。结果列表如下:

表

实施例	黄色
3	-1.04
4	-0.81
5	10.54
6	2.34
7	-1.54

明显地, 最好的试验结果来自于单独使用 LDPE, 但是其中因无抗病毒剂存在, 这种塑料不具备抗菌性能。因此, 与银基抗菌剂一起通过使用本发明含水滑石塑料, 即可获得黄色变化最少的塑料, 从而提供没有黄色变化的、令人满意的美观塑料。

当然, 本发明还有很多可选择的实施方案以及改变, 这些均包括在下述权利要求的精神和范围之内。